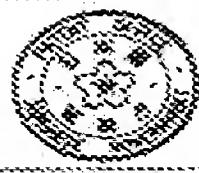


(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002175842 A

(43) Date of publication of application: 21.06.02

(61) Int. Cl.

H01M 14/00  
H01L 31/04

(21) Application number: 2000370928

(22) Date of filing: 08.12.00

(71) Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD

(72) Inventor: INOUE TERUHISA  
IKEDA MASAAKI  
SHIGAKI KOICHIRO

(54) ELECTROLYSIS LIQUID

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolysis liquid for a photoelectric cell which is superior in safety and stability.

SOLUTION: A viscous adjustment agent, for example, a natural viscosity derivative, an fat-and-fatty-oils

derivative and an association type high polymer, or a low-polymerized substance, is contained in oxidation-reduction base electrolytic liquid and the photoelectric cell using it. A halogen compound, which turns halogen ions into pair ions, for example, an iodine compound, and halogen molecule, for example, iodine, is used as the oxidation-reduction base electrolyte.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(20) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-175842

(P2002-175842A)

(13) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(61) Int.Cl.\*

識別記号

H01M 14/00

F I

テ-73-1\*(参考)

H01L 31/04

H01M 14/00

P 5 F 05 1

H01L 31/04

Z 5 H 03 2

審査請求 未請求 請求項の数10 CL (全 5 ED)

(21) 出願番号 特願2000-370926 (P2000-370926)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番3号

(22) 出願日 平成12年12月6日 (2000.12.6)

(72) 発明者 井上 照久

東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社機能材研究所内

(72) 発明者 池田 征明

東京都北区志茂3-43-19 日本化薬株式会社色材研究所内

(72) 発明者 紫垣 真一郎

東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社機能材研究所内

最終頁に続く

(64) 【発明の名称】 電解液

(87) 【要約】 (修正有)

【課題】 安全性、安定性に優れた光電池用電解液の提供。

【解決手段】 酸化還元系電解液に粘性調整剤たとえば天然物粘度誘導体、油脂誘導体および会合型高分子もしくは低重合物を含有する事を特徴とした電解液およびそれを用いた光電池。酸化還元系電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物たとえばヨウ素化合物及びハロゲン分子たとえばヨウ素を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化還元系電解液に粘性調整剤を加えることにより粘度調整した電解液。

【請求項2】粘性調整剤が天然物粘土誘導体である請求項1の電解液。

【請求項3】粘性調整剤が油脂誘導体である請求項1の電解液。

【請求項4】粘性調整剤が金合型高分子もしくは低重合体である請求項1の電解液。

【請求項5】粘性調整剤がアルカリ膨潤型である請求項1の電解液。

【請求項6】酸化還元系電解質としてハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなる請求項1～5のいずれか一項に記載の電解液。

【請求項7】ハロゲン化合物がヨウ素化合物で、ハロゲン分子がヨウ素である請求項1～6のいずれか一項に記載の電解液。

【請求項8】ハロゲン化合物がヨウ素の有機もしくは無機鹽である請求項1～7のいずれか一項に記載の電解液。

【請求項9】酸化還元系電解液の25℃での粘度が粘性調整剤を用いることにより1.1倍以上に増粘することを特徴とした請求項1～8のいずれか一項記載の電解液。

【請求項10】請求項1～9のいずれか一項記載の電解液を用いた光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高光電変換能と耐久性を兼ね備えた電解液およびその高粘度化物を用いた光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、低成本、高性能な光電池として、簡便に作製できる、グレツツェル等 (M. Gratzel, *Nature*, 1991, vol353, p737) により報告された色素増感型太陽電池の開発が盛んに行われている。この技術は、ルテニウム錯体によって増感された酸化チタン多孔質薄膜を電極とするもので、低成本で、しかも、多量のルテニウム錯体を保持できるため、高いエネルギー変換効率を示すというものである。この光電池に使用されている電解液は、有機溶剤であるため液漏れ、引火、爆発等の危険性、また、進入した水による性能低下、ヨウ素の昇華による濃度低下等の問題を抱えている。このため、色素増感型太陽電池に使用される電解液として有機電解液の含有量の比較的少ない凝固体型電解液が検討されたりしている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現状では電解液粘度が低すぎる為に完全な封止が出来ず徐々に電解液が抜けて所定の性能が出しにくくなってしまつ

たり、酸化還元系電解液の溶媒成分を減らして凝固体化させて液漏れを防ごうとしてかえって電気的性能を低下させたりして、完全に初期の性能を確保する事は非常に困難であるという問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は前記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、電解液に粘度調整剤を混合することにより、安全でかつ耐久性能が高く、高光電変換効率を発現する電解液の開発に成功した。即ち、本発明は、

【0005】(1) 酸化還元系電解質もしくは酸化還元系電解質を含む溶液に粘度調整剤を加えることにより粘度調整した電解液、(2) 粘度調整剤が天然物粘土誘導体である上記1の電解液、(3) 粘度調整剤が油脂誘導体である上記1の電解液、(4) 粘度調整剤が金合型高分子もしくは低重合体である上記1の電解液、(5) 粘度調整剤がアルカリ膨潤型である上記1の電解液、

(6) 酸化還元系電解質としてハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなる上記1～5のいずれか一項に記載の電解液、(7) ハロゲン化合物がヨウ素化合物で、ハロゲン分子がヨウ素である上記1～6のいずれか一項に記載の電解液、(8) ハロゲン化合物がヨウ素の有機もしくは無機鹽である上記1～7のいずれか一項に記載の電解液、(9) 酸化還元系電解質もしくは酸化還元系電解質を含む溶液の25℃での粘度が粘性調整剤を用いることにより1.1倍以上に増粘することを特徴とした上記1～8のいずれか一項記載の電解液、(10) 上記1～9のいずれか一項記載の電解液を用いた光電池、を提供する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の電解液の製造方法は、酸化還元系電解液に粘度調整剤を混合させることにより、電解液が増粘する。粘度調整剤の添加量を調整して電気的性質の低下のない程度の電解液を調整する。この方法で得られる電解液は、光電池用として好適である。以下に本発明を詳細に説明する。

【0007】光電池とは一般的に光電効果により光のエネルギーを電気にエネルギーに変換するものの全体を指す。光を吸収して電子と正孔に分離される電荷分離層両側に両極を配して閉回路として、光エネルギーを水素的に電気エネルギーに変換する事を可能としたものを光電池という。光電池には一般的な結晶型シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、色素増感型太陽電池等、種々の材料に使用可能であるが、本発明の電解液は色素増感型太陽電池に特に最適である。

【0008】色素増感型太陽電池はグレツツェル等 (M. Gratzel, *Nature*, 1991, vol353, p737) により報告されたように半導体電極、対極、電解液で構成される。半導体電極は酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物半導体を導電

性ガラス等の導電性材料表面に薄膜化させて、その酸化物半導体薄膜に色素を吸着保持する事により得られる。色素を吸着保持した半導体は増感され、広い波長の光を吸収する。光を吸収して色素が励起されて酸化状態になると同時に電子を放出する。対極は導電性ガラス等の導電性材料の表面に金もしくはカーボン等を蒸着して得られる。得られた半導体電極と対極するように対極を配線する。対極表面では後述する酸化された酸化還元系電解質を再還元する。その隙間に酸化された増感色素を再還元するための酸化還元系電解質を含んだ溶液を充填して電池の周囲を樹脂で封止して色素増感型太陽電池となる。ここで、用いられる色素としては特に限定されないが、例えばピリシン誘導体が配位したルテニウム錯体、フタロシアニン系色素、エキシンエローなどが挙げられる。

【0009】本発明の酸化還元系電解液には酸化還元系電解質自身が液状で溶解を兼ねる場合もある。また、酸化還元系電解液は酸化還元系電解質と溶媒とを混合させて用いても、混合させずに用いても良い。酸化還元系電解液の調製法の一例としては酸化還元系電解質であるハロゲン化合物もしくはハロゲン分子を溶媒と混合させた後、未混合のものを混合させて所定の酸化還元系電解液を調製する。酸化還元系電解質のどちらを先にどの溶媒と混合するかは溶媒に対する酸化還元系電解質の溶解性等で決まる。できた酸化還元系電解液に粘性調整剤を加えて本発明の電解液を得る。

【10.1.10】酸化還元系電解液全体に対する酸化還元系電解液合計の割合は0.01重量%～9.9重量%で、好ましくは0.1重量%～9.9重量%程度である。酸化還元系電解液中の粘性調節剤の割合は0.05重量%～5.0重量%あって、0.1重量%～2.0重量%が好ましい。

【0011】酸化還元系電解液の、使用可能な溶媒としては、酸化還元系電解液と相溶性があるものであれば何種類ではなく、例えば水、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ボリビニルアルコール、ボリエチレングリコール、3-メトキシプロピオニトリル、マーブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルフオラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、エチル・メチルカーボネート、クロロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルプロピレンカーボネート、メチル・プロピルカーボネート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、各種アルコール、ケトン類及びエステル類等の有機溶剤等が挙げられる。このなかでも、エチレンカーボネート、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリルが好ましい。これらは、酸触媒は2種以上を組み合せて用いることが

【0012】本発明で用いる粘性調節剤としては例えは天然物粘度誘導体、油脂誘導体、金属型高分子もしくは低重合体などが挙げられる。天然物粘度誘導体としては例えはスクメタイト粘土、ベントナイト粘土、モンモリロナイト粘土、ヘクトナイト粘土等が挙げられる。

【00131】油脛導体としては例えば天然のひ脂し油脛導体等が挙げられる。

【0014】本発明で用いられる金属性高分子もしくは  
10 低電荷体としては例えばアクリルアミド誘導体、ポリエーテル、ウレア、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリオール等の金属性高分子等が挙げられる。

【0015】本発明で用いるアルカリ膨潤型の粘性調整剤としては例えばアクリル系、変成アクリルコポリマー等が挙げられる。

【0016】本発明で使用する酸化還元系電解質にはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン系酸化還元系電解質、フェロシアニン酸塩、フェリシアニン酸塩やフェロセン-フェリシアニウムイオンなどの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール-アルキルジスルフィド、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等の芳香族酸化還元系電解質などをあげることができるが、ハロゲン系酸化還元系電解質が好ましい。

【10017】ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子を含有するハロゲン系酸化還元系電解質に用いるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等があげられ、ヨウ素分子が好適しい。

また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばして、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等の無機鹽、テトラエチルジルアンモニウムア  
イオナイト等のテトラアルキルアンモニウムア  
イオナイト、ビリジニウムアイオナイト、1, 2-ジメチル-3  
-ヨーブロビルイミダゾリウムアイオナイト、1-メチ  
ル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオナイト、1-メ  
チル-3-オクチルイミダゾリウムアイオナイト、1-エ  
チル-3-イソブロビルイミダゾリウムアイオナイト、1-エチル-2-メチル-3-シアノエチルイミダ  
ゾリウムアイオナイト、1-エチル-3-メチル-1-イ  
ダゾリウムアイオナイト等のイミダゾリウムアイオナ  
イト、含蓄環ポリマーの4級アンモニウムのハロゲン鹽等  
の有機鹽があげられる。これらの酸化還元系電解質は常  
温で固体でも液状でもよい。ハロゲン系酸化還元系電解質を用いる場合は、ハロゲン系酸化還元系電解質全體に  
対するハロゲン分子の割合は、0. 001重量モル%～  
40重量モル%で、好ましくは0. 01重量モル%～2  
0重量モル%である。

【10018】これらの酸化還元系電解液には、さらに、イミダゾリウム塩、4級アンモニウム塩、ミーブチルビリジン、メチルフラン等を添加することにより、電解質

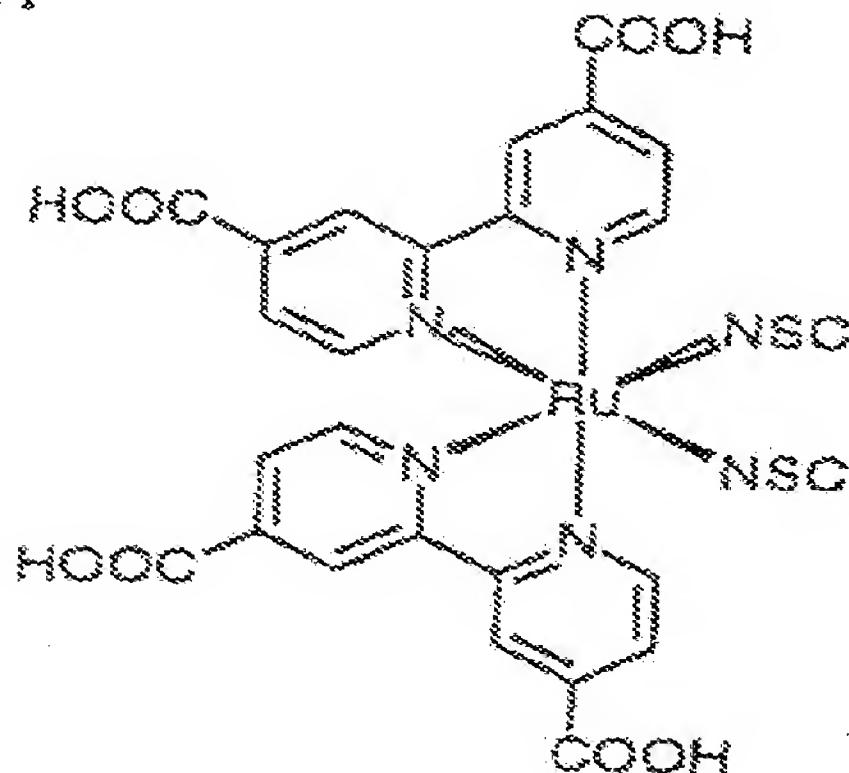
の電極特性を向上させることが可能である。

【0019】以下、実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】以下の式で表される公知の色素を3×10<sup>-4</sup>MになるようにE<sub>t</sub>OHに溶解させて色素溶液を調製して用いた。

【0021】

【化1】



【0022】実施例1

酸化チタン (P-25: 日本エコジル社製) 8 gに硝酸0.9mIを乳鉢に入れ分散混練しながら水2.0mIを加え、白色ペーストを得た。これに分散安定剤 (Triton X-100、アルドリッヂ社製) を数滴添加した。フッ素ドープ酸化スズをコーティングしたガラスにガラス棒を用いてペーストを均一に塗布した。1時間、風乾後、450度30分焼成して、半導体薄膜電極を得た。これに上で調製した色素溶液に蘸漬にて1晩浸漬させた後、E<sub>t</sub>OH洗浄して、自然乾燥させて、目的とする。

表1

	粘度調整剤混合前	粘度調整剤混合後
電解液 (a)	1.0 mPa・s	1.200 mPa・s
電解液 (b)	1.0 mPa・s	2.000 mPa・s
電解液 (c)	3.00 mPa・s	1.500 mPa・s

【0027】測定する電池の大きさは実行部分を0.5×0.5cm<sup>2</sup>とした。光源は500Wキセノンランプを用いて、AM1.5フィルターを通して100mWと表2にしめす。

表2

	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	解放電圧 (V)	変換効率 (%)	形状因子
光電池A	10.3	0.69	4.0	0.65
光電池B	9.5	0.70	3.9	0.64
光電池C	9.8	0.72	3.8	0.63

【0028】

【発明の効果】本発明の電解液を用いることにより、安

\*る半導体電極 (A) を得た。

【0023】この色素を吸着させた半導体電極を挟むように表面を白金でスパッタされた導電性ガラスを配した。それをクリップにて挟み固定してその空隙に電解液 (a) を挿んで光電池Aを得た。電解液 (a) は、エチレンカーボネート:アセトニトリル=1:1の溶媒にヨウ素/ヨウ化テトラ-*n*-ブロピルアンモニウムをそれぞれ0.1M/1Mになるように溶解し、これに粘度を調整するために粘性調整剤としてひまし油の有機誘導体の一つであるヒドロキシステアリン酸誘導体 (CHIXCIN R: エレメンティスジャパン (株) 製) を電解液全体の0.5重量%になるように調製した。

【0024】実施例2

実施例1において電解液 (a) の粘性調整剤の代わりにスクメタイト粘土誘導体であるENTONE SD2 (エレメンティスジャパン (株) 製) 電解液全体の1.0重量%になる用に調製した電解液 (b) を用いて光電池Bを得た。

【0025】実施例3

実施例1において電解液 (a) を電解液 (c) にする事以外は実施例1と同様にして光電池Cを得た。電解液 (c) は1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイド中に沃素を0.2Mになるように酸化還元系電解質を混合した。次に酸化還元系電解質混合物1に対してアセトニトリル/水 (1:1) を0.1になるように希釈した。これに粘性調整剤としてポリエーテル系会合性高分子RHEOLATE300 (エレメンティスジャパン (株) 製) を電解液全体に対して0.3重量%になるように調製した。

【0026】実施例にて調製した電解液 (粘度調整剤混合前、粘度調整剤にて調製後) の粘度は多槽粘度計を用いて25°Cにて測定した。結果を表1に示す。

※した。短絡電流、解放電圧、変換効率、形状因子はボテンシオ・ガルバノスタットを用いて測定した。結果を表2にしめす。

全て耐久性が高く、かつ非常に高い光電変換能を有する光電池が作成可能と成了。

プロントページの続き

Fターム(参考) SF051 AA14  
SH032 AA06 AS16 CC16 EE02 EE03  
EE04 EE11 EE16 HH02